

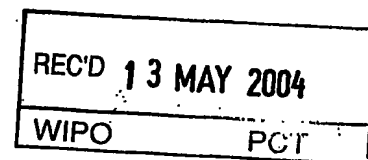
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 2 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 7 8 0 6 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 7 8 0 6 6 ]



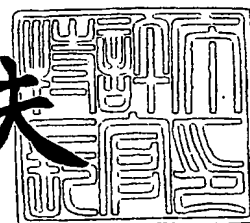
出 願 人                      日産自動車株式会社  
Applicant(s):                      独立行政法人産業技術総合研究所

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年    4 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 NM02-02290

【提出日】 平成15年 3月20日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C04B 35/48

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会  
社内

    【氏名】 秦野 正治

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会  
社内

    【氏名】 山中 貢

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会  
社内

    【氏名】 内山 誠

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会  
社内

    【氏名】 古谷 健司

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法人 産業技術  
総合研究所つくばセンター内

    【氏名】 秋宗 淑雄

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法人 産業技術  
総合研究所つくばセンター内

    【氏名】 岡本 正也

## 【特許出願人】

【識別番号】 000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人 産業技術総合研究所

## 【代理人】

【識別番号】 100072349

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 八田 幹雄

【電話番号】 03-3230-4766

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100102912

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 野上 敦

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100114649

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 6,300円

【その他】 国等以外のすべての者の持分の割合 3 0 / 1 0 0

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解質の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成成分が式： $(1-x)ZrO_2 + xSc_2O_3$  ( $x=0.05\sim0.15$ ) で表される固体電解質の製造方法であつて、焼結工程にスパークプラズマ法を用い、焼結過程における圧縮負荷が  $40MPa$  以下であり、かつ焼結後冷却過程における圧縮負荷が  $10\sim15MPa$  であることを特徴とする、固体電解質の製造方法。

【請求項 2】 前記焼結過程は、 $1000\sim1150^{\circ}C$  の温度で、 $30\sim180$  分行われることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 前記焼結過程において、昇温速度が  $250^{\circ}C/分$  以上であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 前記焼結後冷却過程において、降温速度が  $200^{\circ}C/分$  以下であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 5】 前記製造方法は、金属元素およびアルカリ土類元素のクエン酸塩粉末の粉碎工程を含み、さらに焼結工程において同時に成形も行うことを特徴とする、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 6】 前記焼結工程の終了後に、大気中において  $900\sim1000^{\circ}C$  の温度で  $5\sim15$  時間の熱処理を行うことを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 7】 前記固体電解質の、立方晶率 ( $[I(\text{立方晶: } 220) / \{I(\text{立方晶: } 220) + I(\beta\text{相: } 220)\}] \times 100(\%)$ ) が  $90\%$  以上であることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸素センサや燃料電池に用いられるジルコニア質固体電解質に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

固体電解質は、液漏れの心配がなく、伝導に寄与するイオンが特定のものであることから、電池、ガスセンサ等の各種素子の電子材料として極めて有効であり、最近研究開発が積極的に進められている。

## 【0003】

特に、セラミックス固体電解質燃料電池（SOFC）は進歩を続け、数KWのジルコニア質セラミックス燃料電池が数千時間の運転実績を積んでいる。SOFCは高温（ $>1000^{\circ}\text{C}$ ）で運転するために炭化水素系燃料を電池内で改質する事ができるため、高い燃焼効率（ $>60\%$ ）を得る事が可能である。

## 【0004】

一般に、SOFCの構成は固体電解質、アノード、カソードと中間層からなる。全ての構成材料は酸化還元雰囲気中で安定であり適度なイオン導電性を有する必要がある。且つ構成材料の熱膨張係数が近く、アノードとカソードは多孔体でガスが透過できる事が必要である。また、電池材料の強度と靱性が高く安価である事が望ましく、さらには運転時の安定性の観点から、導電体の基本要件として同時に焼結された材料系が望ましい。

## 【0005】

現在、固体電解質に用いられる材料は安定化 $\text{ZrO}_2$ が主流であり、安定化剤としては例えば $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ などのアルカリ土類金属の酸化物、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ などの希土類酸化物等が用いられている。アルカリ土類金属の $\text{CaO}$ をドーブした $\text{ZrO}_2$ のイオン伝導特性値は $800^{\circ}\text{C}$ で $0.01 (\text{S}/\text{cm})$ を示す。また、希土類酸化物、例えば $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ や $\text{Gd}_2\text{O}_3$ を単独でドーブした $\text{ZrO}_2$ のイオン伝導度は、 $800^{\circ}\text{C}$ で $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-2} (\text{S}/\text{cm})$ 程度であるのに対し、 $650^{\circ}\text{C}$ 以下になると $2 \times 10^{-2} (\text{S}/\text{cm})$ 以下に低下することが報告されている（例えば、非特許文献1参照。）。このような希土類酸化物を単独でドーブすることによる安定化ジルコニアは1970年までにほとんど公知となっている。

## 【0006】

さらに、2種以上の希土類酸化物を添加した系として、3モルの $\text{Y}_2\text{O}_3$ — $\text{Yb}$

$2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ から選ばれた2種の組み合わせや、3モルの $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ が報告されている（例えば、特許文献1参照。）が、特性値は $1000^\circ\text{C}$ で0.005 ( $\text{S}/\text{cm}$ ) と高いものではない。

#### 【0007】

最近、 $700^\circ\text{C}$ 以上で運転する燃料電池用の固体電解質としてスカンジウム酸化物で安定化したジルコニアが開示されている（例えば、特許文献2および3参照。）が、ジルコニア材料は $600^\circ\text{C}$ 付近の温度で大幅に強度低下を起こすため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの元素を添加する手法の開発が主となっている。

#### 【0008】

従来の固体電解質電池においては、単電池の出力が約1.1ボルトと限定されるため、高電力を得るには積層構造や並列構造をとることが必要である。しかし、このようなセラミックス電池は大型になり、セラミックス材料のシステム選択や大型電池の製造技術が非常に難しくなっている。そのため、このような大型セラミックス電池の燃焼器本体の容器などには、フェライト系ステンレスなど金属部品を有効に利用することが必要とされる。このような金属の有効利用のために、幅広い温度域において、特に低温（ $600\sim 800^\circ\text{C}$ ）においても活性で、かつ、イオン伝導率が高温（ $>1000^\circ\text{C}$ ）と同等である固体電解質材料が必要とされている。

#### 【0009】

また、固体電解質は、温度約 $650^\circ\text{C}$ 付近で結晶が壊れやすいため、酸素センサに用いた場合は、上記温度域での粒界相の影響やエイジングの影響はそれほど重要ではないが、燃料電池に用いた場合には、酸化還元雰囲気下、高温における結晶相の安定化技術の確立や、高温での強度低下の防止が強く望まれている。これに関し、最近では結晶構造の安定化のため $\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加する方法が開示されている（例えば、特許文献4参照。）。

#### 【0010】

一方、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 安定化ジルコニアにおいて、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 添加量が6～9mol%であると立方晶と単斜晶が含まれた結晶相が観測されるが、そのイオン伝導度は希土類安定化ジルコニアと同レベルである。 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 添加量が10mol%以上

の場合には、700℃以上の温度では希土類安定化ジルコニアの値よりも数倍高い値となるが、500～700℃以下では、相転移により $Zr_7Sc_2O_{17}$ で表される結晶相（本明細書中、「 $\beta$ 相」とも称する。）が出現し、イオン伝導度は希土類安定化ジルコニアの値より2オーダー低下する。このような固体電解質を反応条件の変化する車載用燃料電池等に用いた場合には、低温域において使用ができなくなる、相転移に伴う膨張収縮によって破壊するなどの問題が生じる。

### 【0011】

したがって、 $Sc_2O_3$ 安定化ジルコニアの低温域でのイオン伝導率の向上には、高温域の結晶相を安定化すること、すなわち、400～900℃の間で相転移に伴う急激な伝導度変化を起こさないことが重要である。高温相を安定化させるためには結晶子径を小さく維持する方法が有力であり、そのために結晶子を小さく出来る製造方法、特に、結晶成長を起こさずに焼結できる手法の開発が強く望まれている。

### 【0012】

#### 【特許文献1】

特開平06-116026号公報

#### 【特許文献2】

特開平06-150943号公報

#### 【特許文献3】

特開平10-097860号公報

#### 【特許文献4】

特開平05-225820号公報

#### 【非特許文献1】

H.Tannenberger et al., Proc.Int'l Etude Piles Combust,19-26(19

65)

### 【0013】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記従来の問題点を解決して、幅広い温度域、特に低温においてもイオン伝導度が高く、反応温度条件が変化しても相転移の発生が防止でき



、結晶構造の安定性に優れる、酸素センサや燃料電池に使用可能な固体電解質を提供することにある。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、組成成分が式： $(1-x)ZrO_2 + xSc_2O_3$  ( $x=0.05\sim 0.15$ ) で表される固体電解質の製造方法であって、焼結工程にスパークプラズマ法を用い、焼結過程における圧力を40MPa以下とし、かつ冷却過程における圧力を10～15MPaとすることにより、結晶構造の安定性およびイオン伝導度、特に酸素イオン伝導度に優れる固体電解質が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

#### 【0015】

##### 【発明の効果】

本発明による固体電解質材料の製造方法では、スパークプラズマ法の焼結工程における圧力を40MPa以下とすると同時に、冷却中には10～15MPaの圧力に低減することによって、焼結後の粒子径が小さくクラックのない、イオン伝導性に優れた固体電解質を比較的簡便に得ることができる。

#### 【0016】

また、本発明により得られる焼結体の結晶粒子は、平均粒子径が3 $\mu$ m以下であり、良好な焼結性を有すると共に導電特性にも優れた材料を提供できる。

#### 【0017】

さらに、本発明によれば、特定の条件下でスパークプラズマ焼結を行うことにより、固体電解質材料を製造することができる。また、その焼結時間が大幅に短縮されたため、コストを大幅に低減することが可能になった。

#### 【0018】

なお、本発明の製造方法により得られる固体電解質は、車載可能な固体電解質燃料電池の他にも、排出ガス中の酸素濃度検出センサの素材として利用することができる。

#### 【0019】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の固体電解質の製造方法は、式： $(1-x)ZrO_2 + xSc_2O_3$  ( $x = 0.05 \sim 0.15$ ) で表される組成を有する固体電解質の製造方法である。ここで、 $Sc_2O_3$ のような希土類酸化物を添加した固溶体は「ホタル石」型構造をとるが、添加した元素の原子半径に依存した格子のひずみが生じ、添加元素ごとに異なる最適添加量が存在する。この最適添加量の範囲は狭く、添加元素の熱拡散により部分的に組成がずれた場合には特性が大きく変化するため、結晶構造を安定に維持し、イオン伝導性等の特性を低下させないことが必要である。

#### 【0020】

この観点から、上記式において、 $x$ は $0.05 \sim 0.15$ である。 $x$ が $0.05$ 未満では単斜晶が増加するためイオン伝導度が低下する。一方、 $x$ が $0.15$ 超では $\beta$ 相が析出し高温域が安定化されないためである。

#### 【0021】

本発明の固体電解質の製造方法は従来法と同じく、その製造工程は、焼結工程を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば具体的には、原料酸化物の混合工程、焼成合成工程、粉碎工程、焼結工程及び成形工程を経るものであってもよく、このうち特に焼結工程において、特定の条件下でスパークプラズマ法を用いることを特徴とする。

#### 【0022】

スパークプラズマ焼結法を用いて低温で短時間に焼結させることにより、従来セラミックス製造に要していた時間を大幅に短縮させるとともに、生成する固体電解質の有するイオン伝導特性に優れる高性能な固体電解質を提供することができる。

#### 【0023】

スパークプラズマ焼結法とは、原料粉末に圧縮負荷を加え、直流パルス電流を印加させて焼結する方法であり、放電焼結、通電焼結とも称される。より具体的には、例えば、原料粉末を圧縮して圧粉体とし、この圧粉体に負荷を加えながらON-OFFパルス状電流を通電するとともに、そのピーク電流およびパルス幅を調節して材料温度を制御しつつ圧縮焼結することができる。スパークプラズマ焼結機およびその作動原理等については、例えば、特許第3007929号（特

開平 10-251070 号公報) を参照することができる。

【0024】

以下、本発明の固体電解質の製造方法を工程順に説明する。

【0025】

まず、Zr 含有化合物粉末と、安定化剤としての Sc 含有化合物粉末を、混合物中の Sc の割合が 5～15 mol % となるように秤量して混合する。ここで秤量および混合の方法としては従来公知のものを用いることができる。また、この際に用いる Zr および Sc 含有化合物の形態としては、特に制限されないが、クエン酸塩を用いることが好ましい。

【0026】

次いで、前記 Zr および Sc 含有化合物を酸化して  $ZrO_2$  および  $Sc_2O_3$  を合成するために、前記混合物を大気中などの酸化雰囲気下で焼成する工程を含む。この際、焼成温度は 900～1000℃ が好ましい。900℃ 未満では全てが分解せず、1000℃ 超では結晶子が過大となる。

【0027】

次いでこの焼成生成物を、溶媒中で粉碎してスラリーを得ることができる。ここで得られたスラリー中の粉碎混合物の平均粒子径は 0.5  $\mu m$  以下であることが好ましい。0.5  $\mu m$  超では後の焼結工程が困難になるためである。用いる溶媒としてはエタノール、メタノールなどのアルコール、水等が挙げられる。粉碎条件は適宜決定することができるが、粉碎時間は 24 時間程度で十分である。また、粉碎に用いる装置としては、特に限定されないが、ボールミル、振動ミル等を用いることができる。

【0028】

上記で得られたスラリーを、ロータリーエバポレータ、噴霧乾燥器等を用いて乾燥することができる。

【0029】

次いで、上記で粉碎された微細粉末を、スパークプラズマ焼結法を用いて焼結させる。当該焼結時の圧縮負荷は 40 MPa 以下が好ましく、20～40 MPa が特に好ましい。圧縮負荷を 40 MPa 超にすると、焼結の緻密性は向上するも

の焼結後の固体電解質内部にも微細なクラックが発生して、導電特性が発現しない可能性があるためである。また、焼結温度は1000～1150℃が好ましく、1100℃が特に好ましい。1000℃未満では密度が低くなり、1150℃超では粒度が過大となる。さらに、焼結時間は60～180分間が好ましく、30分間が特に好ましい。60分未満では密度が低くなり、180分超では粒度が過大となる。

#### 【0030】

上記焼結過程においては、昇温速度を250℃/分以上にすることが好ましい。昇温速度を250℃/分未満で行うと、容器と反応して、焼結後に固体電解質中に不純物が混在してくる恐れがあるためである。

#### 【0031】

また、その後の冷却過程においては、圧力を10～15MPaに維持し、降温速度を200℃/分以下にすることが好ましい。圧力を上記の範囲に維持しながら行うことにより、固体電解質の破壊なしに焼結することができ、さらに、降温速度を200℃/分超にすると、焼結材料にクラックが発生して導電特性が発現しない可能性があるためである。

#### 【0032】

さらに、本発明に係る固体電解質の製造方法においては、上記した焼結工程の後に、大気中で900～1000℃、5～15時間の熱処理を施してもよい。この処理により、より一層の良好な固体電解質を得ることができるためである。

#### 【0033】

ここで、焼結後の結晶粒子の大きさは、その平均粒子径が好ましくは3μm未満である。この平均粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM）写真上において、任意の本数、例えば10本、の平行な直線が横切る粒子長の平均を画像装置を用いて求めたものである。平均粒子径を上記の範囲とすることで緻密で高強度な固体電解質を提供することができる。

#### 【0034】

なお、焼結後において、焼結体を例えば円柱状等の成形体に加工し、密度を測定するとともに、X線回折法により成分を確認することができる。

## 【0035】

本発明において、得られる固体電解質の密度としては、真密度の95%以上が好ましい。これは酸素が透過することがないためである。

## 【0036】

また、本発明において、「立方晶率」とは、X線回折における、(220)面における代表ピーク強度(I)の比  $(I(\text{立方晶:220}) / \{I(\text{立方晶:220}) + I(\beta\text{相:220})\})$  を百分率で表したものをいい、本発明においては、この立方晶率が90%以上であることが好ましい。これは、立方晶率が90%未満では電気伝導度が低いためである。

## 【0037】

本発明の方法により製造された固体電解質は、幅広い温度域において安定した結晶構造およびイオン伝導性を示すことから、部位により温度が異なる燃料電池に好適に用いることができる。また、温度変化の激しい自動車の排気管に取り付けられる酸素センサに用いた場合にも、安定した特性を示すことが期待できる。

## 【0038】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例等によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

## 【0039】

## 実施例1

スカンジウム添加ジルコニア(セイミ化学製)を仮焼結することにより、一般式:  $(1-x)\text{ZrO}_2 + x\text{Sc}_2\text{O}_3$  ( $x=0.06$ ) で表される組成成分を有する固体電解質材料を得た。これを大気中1000℃で2時間焼成し、得られた焼成生成物をアルコール中でボールミルを用いて24時間程度の粉砕を行いスラリーを得、該スラリーをロータリーエバポレータを用いて乾燥した。次いで、その粉砕された微細粉末を、スパークプラズマ焼結法を用いて焼結させた。スパークプラズマ焼結時の条件は、真空下、圧縮負荷35MPa、1050℃で60分間であった。その焼結過程においては、昇温速度を300℃/分、圧縮負荷を35MPaに保持した。その後の冷却過程においては、圧縮負荷を10MPaに保

持し、降温速度を150℃/分とした。

#### 【0040】

さらに、上記した焼結工程の後、大気中で1000℃、10時間の熱処理を施した。

#### 【0041】

なお、この焼結体の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡(SEM)写真に撮り、平行な直線10本が横切る粒子長の平均を画像装置で求めた結果を採用した。また、500℃および700℃におけるイオン伝導度を測定した。

#### 【0042】

次に、得られた焼結体を直径6mm、高さ8mmの円柱状物に加工し、その密度を測定するとともに、X線回折による成分測定を行った。

#### 【0043】

その結果、密度は $5.5 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ であった。また、合成度はX線回折の代表ピーク高さ(結晶比率100に対する)で判断し、100%合成されていた。

#### 【0044】

上記の製造条件および得られた測定値を、表1に示す。

#### 【0045】

##### 実施例2～4

実施例1におけるスパークプラズマ焼結を、表1に示す組成および焼結条件で行った以外は、実施例1と同様にしてそれぞれの焼結体を得た。得られた焼結体を実施例1と同様にして加工して測定し、得られた値をそれぞれ表1に示す。また、図1に、実施例4のX線回折による成分測定の結果のチャートを示す。

#### 【0046】

##### 比較例1および2

実施例1において粉碎された微細粉末を、大気中、1500℃で300分間焼結させて上記焼結体を得た。得られた焼結体を実施例1と同様にして加工して測定し、得られた値をそれぞれ表2に示す。また、図2に、比較例1のX線回折による成分測定の結果のチャートを示す。

## 【0047】

## 比較例 3～6

実施例 1 において、スパークプラズマ焼結工程の焼結時の圧縮負荷及び降温時の降温速度を、それぞれ表 2 に示す値にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして焼結体を得た。また、実施例 1 と同様に加工して測定し、得られた値をそれぞれ表 2 に示す。また、図 3 に比較例 3 の、および図 4 に比較例 6 の X 線回折による成分測定の結果のチャートを示す。

## 【0048】

なお、表 1 および 2 中の総合評価における○および×の判断基準は、イオン伝導度については、500℃で 0.001 (S/cm) 以上、かつ 700℃で 0.02 (S/cm) 以上を○とした。また、立方晶率については 90% 以上を○とした。

## 【0049】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
マトリックス (1-x)ZrO <sub>2</sub> -xSc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> x	0.06	0.08	0.1	0.12
粉末合成条件	クエン酸塩の分解 1000	クエン酸塩の分解 1000	クエン酸塩の分解 1000	クエン酸塩の分解 1000
焼成温度(°C)	2	2	2	2
焼成時間(hr)	大気	大気	大気	大気
焼成雰囲気				
焼結方法	パターナリング焼結	パターナリング焼結	パターナリング焼結	パターナリング焼結
焼結温度(°C)	1050	1050	1050	1050
焼結時間(min)	5	5	5	5
焼結雰囲気	真空	真空	真空	真空
焼結条件				
昇温時電流値(A)	2200	2200	2200	2200
保持時電流(A)	1600-2200	1600-2200	1600-2200	1600-2200
昇温速度(°C/min)	300	300	300	300
圧力(MPa)	35	35	35	35
降温速度(°C/min)	150	150	150	150
圧力(MPa)	10	10	10	10
熱処理(大気中1000°C)	10hr	10hr	10hr	10hr
特性値				
伝導度(S/cm)				
500°C	0.001	0.0015	0.002	0.002
700°C	0.02	0.035	0.045	0.045
焼結後				
結晶粒子径(μm)	2	2	2	2
立方晶率(%)	95	95	95	95
総合評価	○	○	○	○

【0050】



【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
マトリックス						
(1-x)ZrO <sub>2</sub> -xSc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
x	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.12
粉末合成条件	クエン酸塩の分解	クエン酸塩の分解	クエン酸塩の分解	クエン酸塩の分解	クエン酸塩の分解	クエン酸塩の分解
焼成温度(°C)	1000	1000	1000	1000	1000	1000
焼成時間(hr)	2	2	2	2	2	2
焼成雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
焼結方法	大気焼結	大気焼結	スパークラズマ焼結	スパークラズマ焼結	スパークラズマ焼結	スパークラズマ焼結
焼結温度(°C)	1500	1500	1050	1050	1050	1150
焼結時間(min)	300	300	5	5	5	5
焼結雰囲気	大気	大気	真空	真空	真空	真空
焼結条件						
昇温時電流値(A)			2200	2200	2200	2200
保持時電流(A)			1600-2200	1600-2200	1600-2200	1600-2200
昇温速度(°C/min)			300	300	300	300
圧力(MPa)			35	45	50	35
降温速度(°C/min)			300	150	150	150
圧力(MPa)			35	45	35	35
熱処理(大気中1000°C)			10hr	10hr	10hr	
特性値						
イオン伝導度(S/cm)						
500°C	0.00003	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005
700°C	0.035	0.028	0.028	0.03	0.026	0.0007
焼結後						
結晶粒子径(μm)	5	8	3	3	6	3
結晶率(%)	<10	<10	70	70	50	70
立方晶率(%)	<10	<10				
総合評価	X	X	X	X	X	X

【0051】

表1および2からわかる通り、本発明の製造方法によれば、平均粒子径が小さく、均一な結晶構造を有し、その結果イオン伝導度、特に酸素イオン伝導度に優れた固体電解質を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例4のX線回折による成分測定の結果のチャートを示した図である。

【図2】 比較例1のX線回折による成分測定の結果のチャートを示した図である。

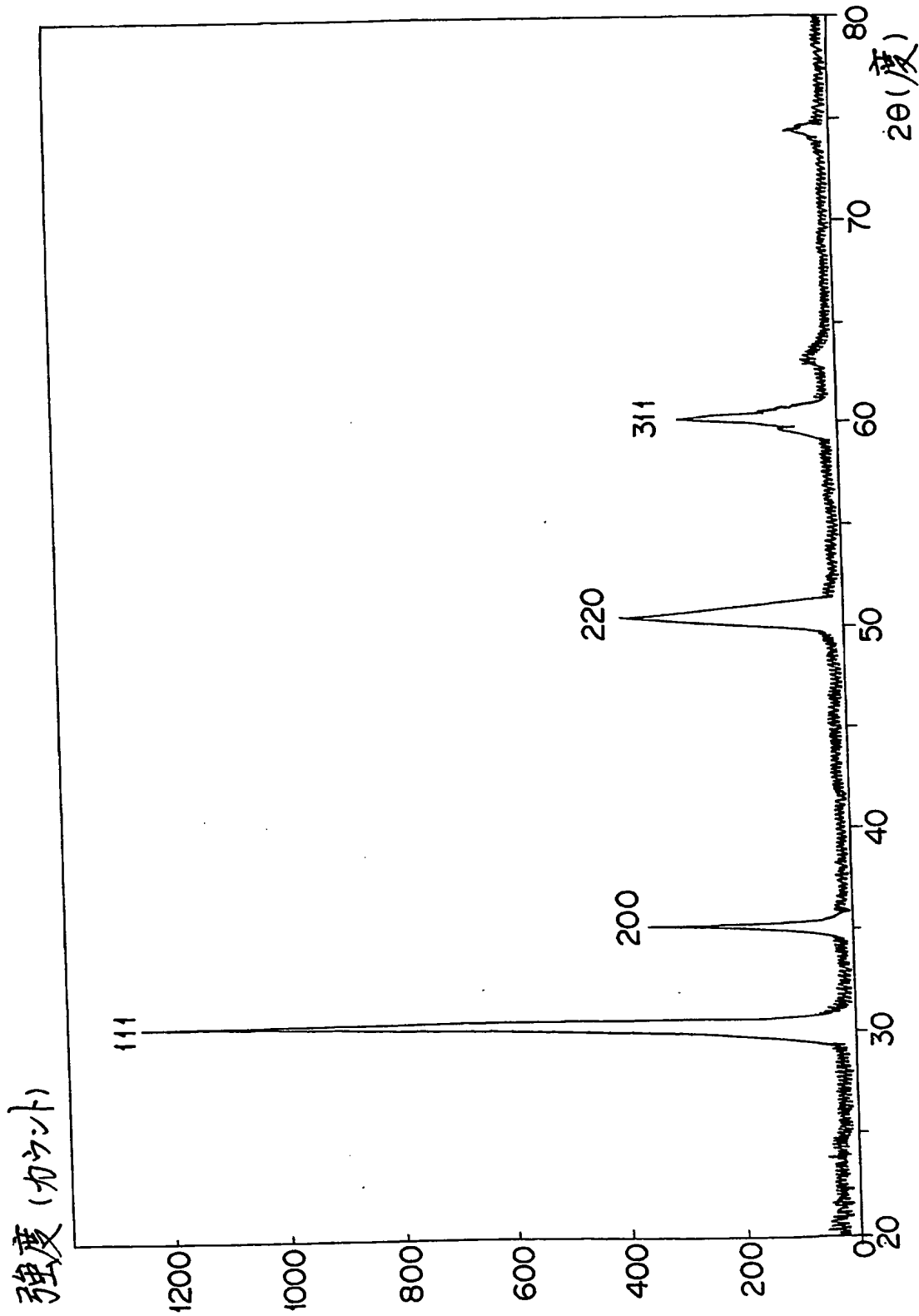
【図3】 比較例3のX線回折による成分測定の結果のチャートを示した図である。

【図4】 比較例6のX線回折による成分測定の結果のチャートを示した図である。

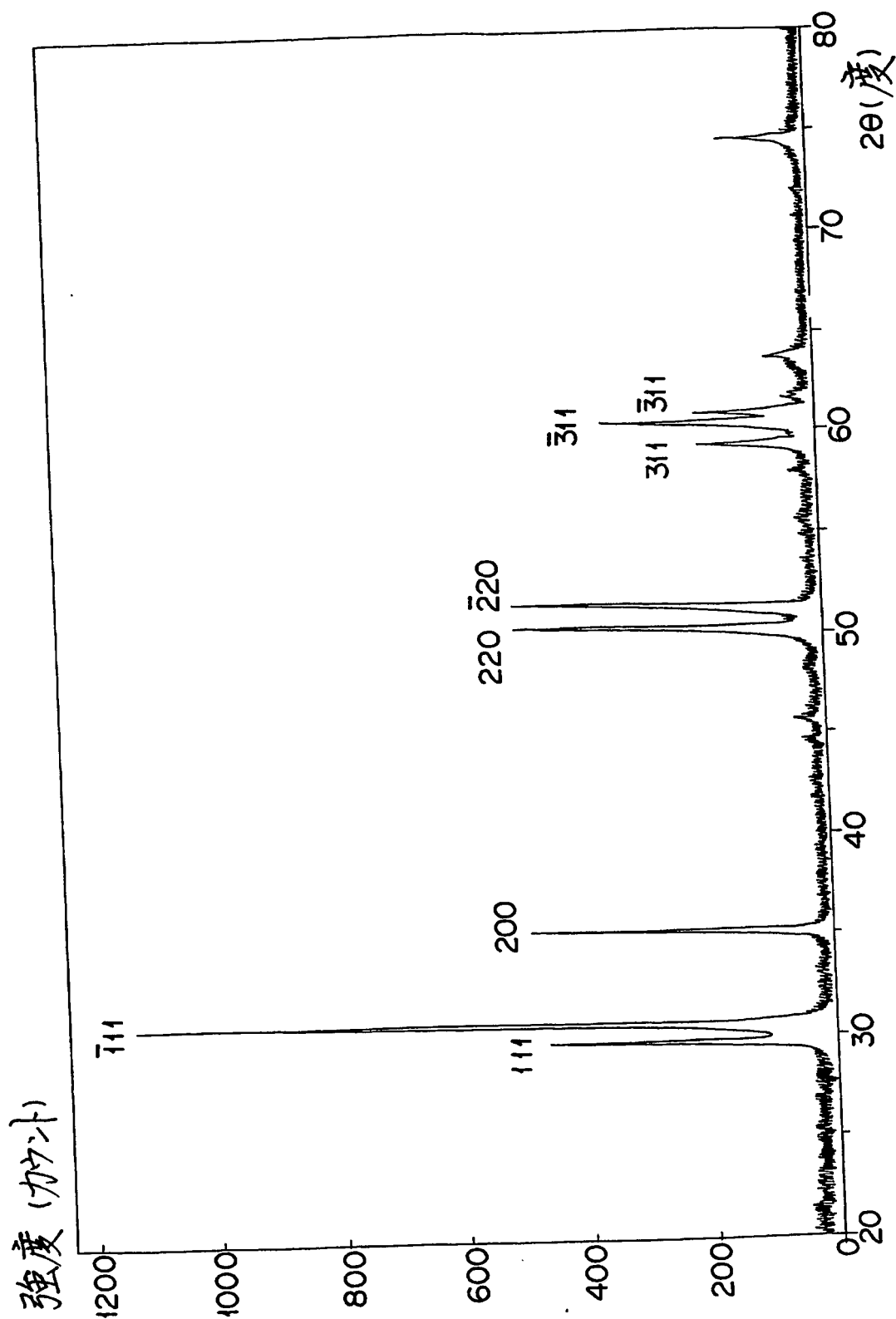
【書類名】

図面

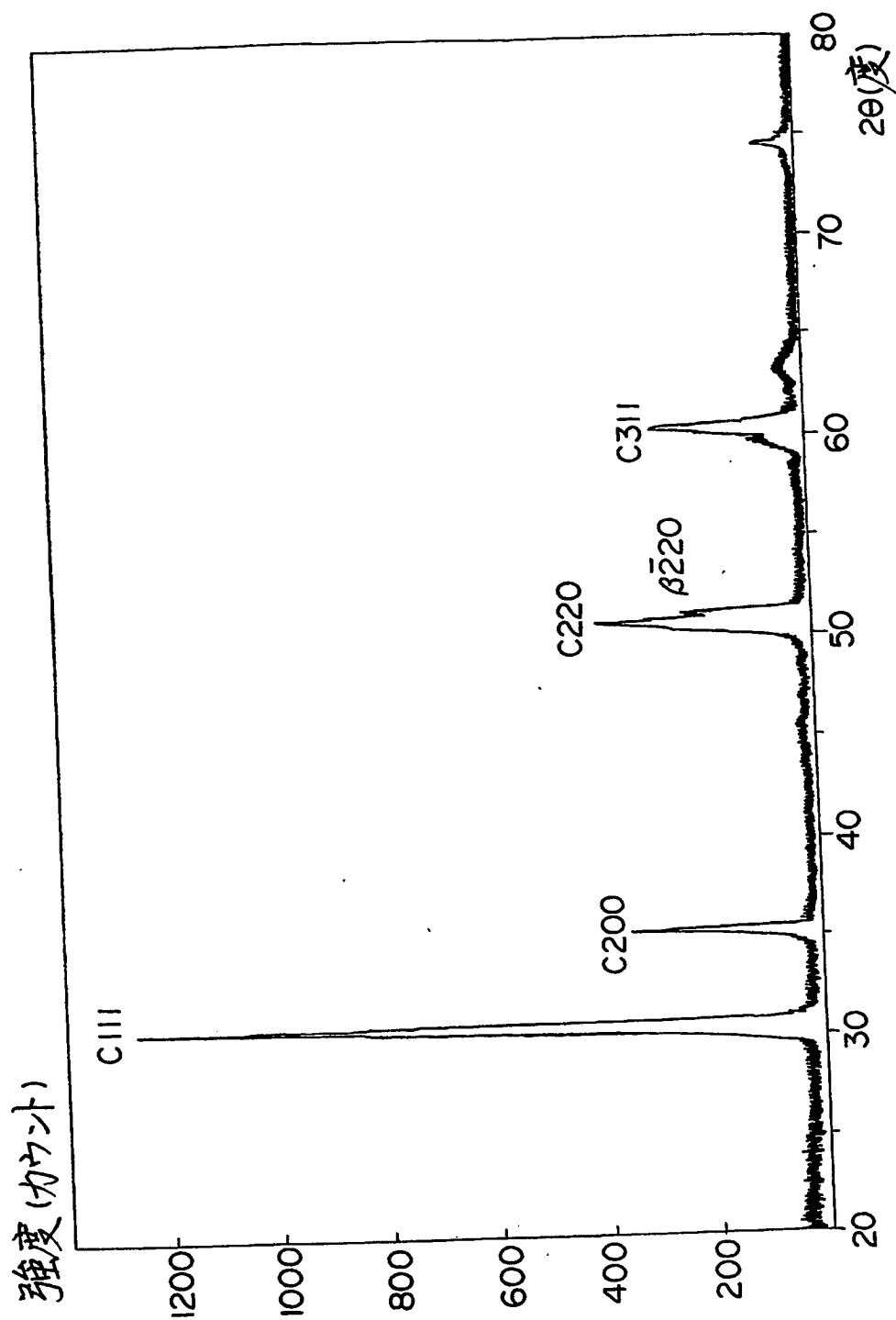
【図 1】



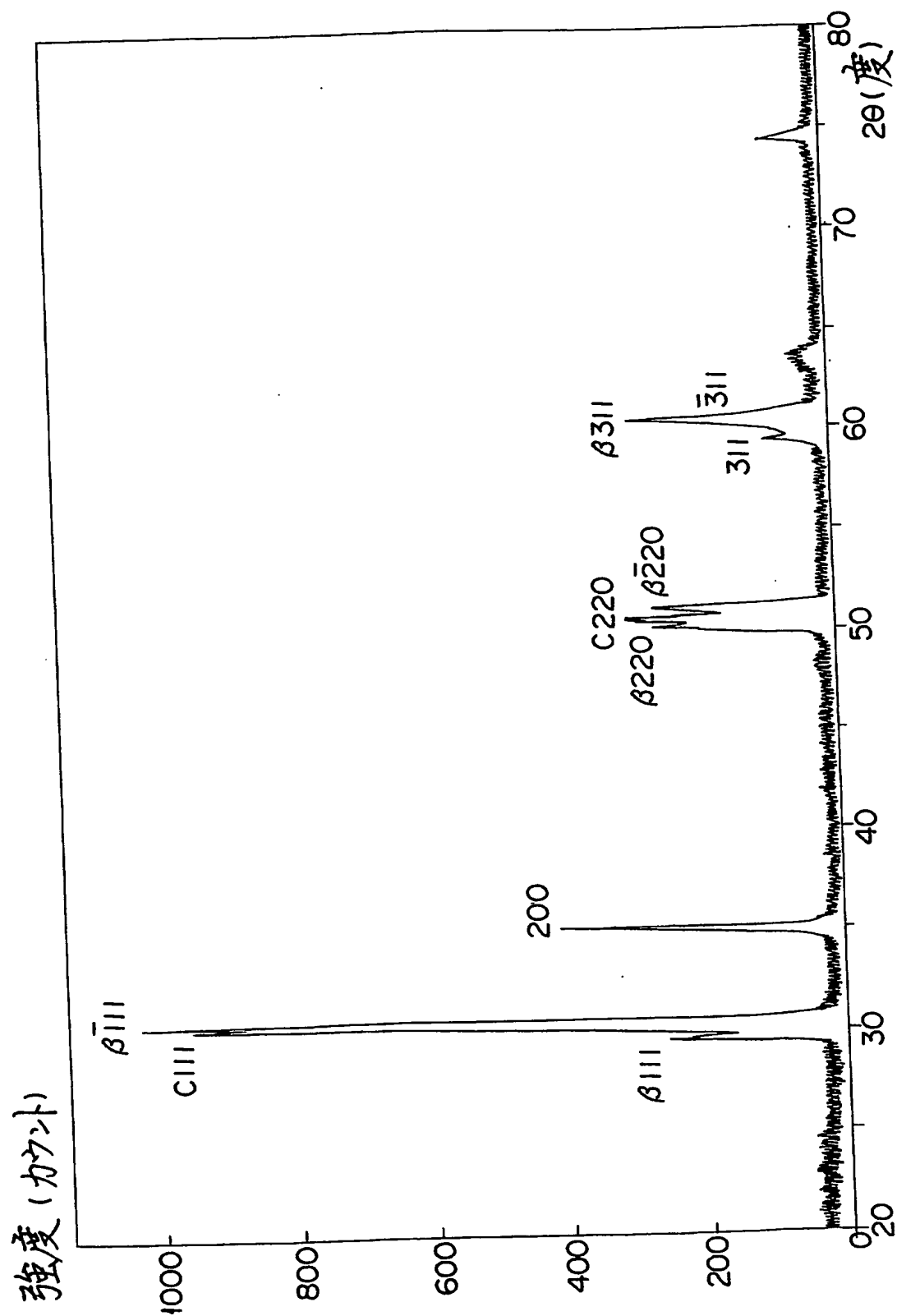
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 幅広い温度域、特に低温においてもイオン伝導度が高く、反応温度条件が変化しても相転移の発生が防止でき、結晶構造の安定性に優れる、酸素センサや燃料電池に使用可能な固体電解質を提供することである。

【解決手段】 組成成分が式： $(1-x)ZrO_2 + xSc_2O_3$  ( $x=0.05\sim0.15$ ) で表される固体電解質の製造方法であって、焼結工程にスパークプラズマ法を用い、焼結過程における圧力が40MPa以下であり、かつ冷却過程における圧力が10～15MPaであることを特徴とする、固体電解質の製造方法である。

【選択図】 なし

特願 2003-078066

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003997]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

氏 名

日産自動車株式会社



特願 2 0 0 3 - 0 7 8 0 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 1 0 2 1 5 3 3 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所